


青岛利邦达食品添加剂有限公司·科技创新基金资助出版

高等学校专业教材

食品物理化学

张佳程 师进生 主 编

 中国轻工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

食品物理化学/张佳程,师进生主编. —北京:中国轻工业出版社,2007.8
高等学校专业教材

ISBN 978 - 7 - 5019 - 5956 - 3

I. 食… II. ①张… ②师… III. 食品化学:物理化学 - 高等学校 -
教材 IV. TS201.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 061577 号

责任编辑:伊双双

策划编辑:李亦兵 伊双双 责任终审:滕炎福 封面设计:刘 鹏

版式设计:马金路 责任校对:李 靖 责任监印:胡 兵 张 可

出版发行:中国轻工业出版社(北京东长安街6号,邮编:100740)

印 刷: 印刷厂

经 销:各地新华书店

版 次:2007年8月第1版第1次印刷

开 本:787×1092 1/16 印张:16

字 数:369千字

书 号:ISBN 978 - 7 - 5019 - 5956 - 3/TS · 3474

定 价:28.00元

读者服务部邮购热线电话:010 - 65241695 85111729 传真:85111730

发行电话:010 - 85119845 65128898 传真:85113293

网 址:<http://www.chlip.com.cn>

Email:club@chlip.com.cn

如发现图书残缺请直接与我社读者服务部联系调换

60436J4X101ZBW

前 言

多年来,人们一直寻求各学科的理论和方法来深入理解和研究食品的性质及其在加工和贮藏中的变化规律。这种努力使得今天的食品加工技术呈现出更多的科学内涵。这也促进了食品专业在教学与研究领域的改革。特别是在食品化学领域,国内外先后出版和再版了许多优秀的教材和参考书。这反映了该领域知识对食品工业的重要性,也说明了该领域的知识更新和研究进展是十分迅速的。然而,与食品化学与食品微生物学相比,食品物理学方面的教材和参考书都十分欠缺;特别是在食品物理化学方面,国内仅有少数几本有关流变学、物性学、乳状液等方面的书籍,即使在国外,这方面的专业书籍也不多见。

食品物理化学研究食品在加工和贮藏中所表现出来的物理化学规律,它是食品科学与工程领域的物理化学。在国内,许多大学的专业课程中已经开设了“物理化学”课程,那么还需要学习“食品物理化学”么?我们认为是需要的,原因有四点:

(1) 在基础物理化学教学中,不会特别强调其在食品中的运用,而且有些内容对食品方面意义不大,如统计热力学等。

(2) 在针对食品专业讲授的基础物理化学中,对食品方面十分重要的内容也容易被忽视或讲授不够深入,如胶体化学、表面化学、乳状液科学等涉及不够深入。

(3) 多数学校开设物理化学是在大学一二年级,学生还没有学习食品专业课程,根本无法将深奥的物理化学原理与具体食品联系起来,而且食品专业中也很少讲授物理化学在食品中的应用。

(4) 从20世纪70年代开始,食品物理化学已经逐渐形成了一个独特的研究领域,特别是在20世纪90年代以后,该领域有了很大的发展;其中,有些概念和理论已经不同于食品生物化学和基础物理化学中的概念和理论,如玻璃态转化、食品稳定性理论等。

因此,本书的编写正是出于上述目的,即为食品专业的高年级本科生或研究生一年级学生提供一本专门阐述食品物理化学的基本概念和原理,并能反映出该领域最新进展的教科书或参考书。也就是说,本书读者应有一定的基础物理化学知识,而且了解基本的食品专业知识。当然,本书也可作为从事食品研发与生产人员的参考书,因为在食品领域物理化学原理常容易被忽视。

其实,编写此书的构想始于1992年,但是由于当时资料匮乏以及学识所限,一度搁浅。十几年来,我们一直收集、整理国内外的一些资料,在食品与物理化学之间试图勾勒出一幅相互交融的图景,特别是多年从事乳品稳定性与稳定剂的研究工作,为此书的编写提供了一定的实验基础。此外,在2003年我们为食品专业的高年级本科生开设了“食品稳定性”课程,其中涉及到了物理化学的许多内容,特别是乳状液理论。然而,物理化学的理论涉及面特别广,而且对于食品专业的人员来讲,物理化学的理论又过于深奥艰涩,再加上物理化学领域有许多新理论、新进展,这些都加大了本书的编写难度。也正因如此,本书运用了实例、图表等方式,尽可能把深奥的理论形象化、具体化。

在章节安排上,考虑到物理化学特点以及与食品科学的关系,本书并没有完全涵盖食品物理化学的全部内容(这样做也是不可能的),而是更注意基础性概念和理论。有关流变学、物理化学实验方法、食品质地学以及酶促反应动力学等方面的内容在本书中只做浅显的介绍,主要是为了衔接相关内容;但这并不等于说这些内容不属于物理化学范畴或者不重要。因此,本书具有导论性质,可以作为食品物理化学入门的一本教科书或参考书。

全书共分五章,编写人员主要由青岛农业大学食品学院乳品研究室和理学院物理化学教研室以及青岛利邦达公司的相关人员组成,由张佳程和师进生担任主编,蒋海燕、鲁莉华、龚良玉和陈蔚燕担任副主编,具体编写分工如下:

第一章 食品热力学基础(陈蔚燕、李旭云)

第二章 食品动力学基础(师进生、范荣波)

第三章 食品晶体学基础(谢琳、褚庆环)

第四章 食品表面与胶体化学

第一节 表面化学基础(张佳程、张丽娟)

第二节 食品分散系(孙家财、孙高英)

第三节 乳状液与泡沫的形成(鲁莉华、康武魁)

第四节 分散系的不稳定现象(龚良玉、孙新枝)

第五章 食品高分子(蒋海燕、张新川、侯方妮)

全书的统稿工作由师进生(第一、二章)和张佳程(第三、四、五章)负责。

毕竟,食品物理化学还属于比较新的边缘科学,在物理化学与食品科学的交融过程中还需要一段“磨合时期”。因此,希望本书的出版能够起到抛砖引玉的作用,一方面能够引起更多人对食品物理化学的兴趣和关注,另一方面能够激发更多专业人员投入到该领域的研究,以提高我国的食品科学水平。

本书能够顺利出版还要感谢中国轻工业出版社编辑李亦兵和伊双双所给予的大力支持以及青岛利邦达食品添加剂有限公司科技创新基金的资助。

由于作者水平所限,又是第一次尝试,书中难免会有一些错误和不当之处,敬请读者不吝赐教,以便再版时修改和提高。

编者

2007年5月于青岛

目 录

第一章 食品热力学基础	1
第一节 热力学概述	1
一、热力学基本概念	1
二、热力学第一定律	2
三、热力学第二定律	3
四、亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能	4
第二节 气体	5
一、理想气体与真实气体	5
二、超临界流体与对比态理论	9
三、湿空气热力学	14
第三节 溶液	17
一、溶液基本理论	17
二、电解质溶液	20
第四节 相平衡	24
一、相律、相图与相平衡	24
二、克拉贝龙方程	24
三、单组分系统	25
四、二组分系统	26
五、三组分体系的相图	29
六、蒸馏	30
七、萃取	33
第二章 食品动力学基础	34
第一节 基本概念与反应速率理论	34
一、速率方程	34
二、零级反应	35
三、一级反应	35
四、二级反应	36
五、三级反应	37
六、反应级数的确定	38
七、复杂反应	39
八、复杂的连续反应近似处理方法	43
第二节 温度对反应速率的影响	45
一、温度系数	45

二、温度对反应速率影响的类型	46
第三节 阿累尼乌斯方程	46
第四节 活化能	47
第五节 速率理论	48
一、碰撞理论	48
二、过渡态理论	49
第六节 酶反应动力学及温度的影响	50
一、单一底物的酶催化反应动力学	50
二、温度对酶促反应的影响	54
第七节 果蔬的呼吸作用	54
一、测定方法	55
二、影响因素	56
第八节 蛋白质变性动力学	57
一、伸展动力学(可逆变性动力学)	58
二、不可逆变性动力学	59
三、复杂过程动力学	61
第九节 流动与黏度	62
一、流动	62
二、黏度	65
第十节 扩散、膜分离和离子交换	66
一、扩散	66
二、膜分离中的渗透效应	72
三、溶液的离子交换	75
四、电渗析的 electrochemical 过程	76
第十一节 食品热杀菌动力学	77
一、热致死反应的反应速率	78
二、热致死反应和温度的关系	79
第十二节 微生物培养生长动力学	81
一、分批培养反应动力学	81
二、连续培养反应动力学	83
第十三节 食品货架期动力学	83
第十四节 水与食品稳定性	85
一、概述	85
二、水分活度和食品稳定性	91
第三章 食品晶体学基础	98
第一节 结晶现象	98
一、晶体学基本知识	99
二、多晶型	105

三、成核作用	106
四、晶体的生长	111
五、脂类结晶	116
第二节 玻璃化现象	120
一、基本概念	120
二、食品分子的玻璃态	122
三、分子流动性与食品稳定性	130
四、特殊玻璃态转化	131
第四章 食品表面与胶体化学	136
第一节 表面化学基础	136
一、表面张力	136
二、溶液的表面张力	139
三、吸附作用	142
四、曲面	146
五、润湿现象与接触角	149
六、表面活性剂	154
第二节 食品分散系	161
一、分散系的结构	162
二、粒度分布与粒度效应	164
三、分散系的稳定理论	168
第三节 乳状液与泡沫的形成	180
一、概述	180
二、泡沫的形成与性质	183
三、泡沫和液滴的破碎	188
四、其他影响因素	193
五、表面活性剂的作用	193
第四节 分散系的不稳定现象	198
一、概述	198
二、聚集作用	200
三、沉降作用	205
四、聚结与部分聚结	210
五、奥氏熟化	213
六、悬乳状液及其不稳定现象	214
第五章 食品高分子	218
第一节 概述	218
一、定义	218
二、基本概念	218
三、特点与分类	218

四、天然高分子·····	219
第二节 高分子稀溶液·····	221
一、高分子的构象·····	221
二、高分子稀溶液的黏度·····	225
第三节 聚电解质·····	226
一、概述·····	227
二、聚电解质的电离现象·····	227
三、聚电解质的构象和黏度·····	229
四、唐南效应·····	231
第四节 高分子浓溶液·····	233
一、高分子浓溶液的非理想性·····	233
二、高分子链的交叠·····	234
三、高分子浓溶液的黏度·····	236
四、胶凝作用·····	239
第五节 相分离·····	239
一、聚合物-溶剂体系·····	239
二、聚合物混合体系·····	242
本书使用的主要物理量符号及其含义·····	245
主要参考文献·····	249

第一章 食品热力学基础

第一节 热力学概述

热力学是研究宏观系统在能量相互转换过程中所遵循的规律的科学。热力学的主要基础是热力学第一定律和热力学第二定律。它们是人们长期科学实践的经验总结,有着牢固的实验基础,是不容怀疑的客观真理。

热力学方法有两个特点:一是不考虑物质的微观结构,只研究由大量元素(分子、原子)构成的宏观体系;二是不考虑反应进行的机理。这两个特点决定了热力学的优点和局限性。热力学解决了反应的方向和限度问题,但不研究变化的速率和机理。对现象之间的联系不能做微观的说明,这是热力学的局限性所在。

虽然热力学存在一定的局限性,但它仍不失为一种非常有用的理论工具。热力学能够为食品科学提供一些重要的基本知识。例如在食品工程中遇到的热量和质量传递、冷冻食品中结晶的形成、精馏操作的原理等,都需要基本的热力学知识。因此,本章将对热力学的基本理论进行简要的介绍。

一、热力学基本概念

(一) 体系与环境

根据需要,将所研究的对象称为体系,而与体系有关的其余部分称为环境。体系可以是水分子的一个聚合体,一个乳浊液的微滴,一个装满溶液的烧杯,一只面包,一个泡沫单元等。

根据体系和环境之间的关系,可将体系分为三类:

- (1) 敞开体系(open system) 体系和环境之间既有能量的交换又有物质的交换。
- (2) 封闭体系(closed system) 体系和环境之间只有能量交换没有物质的交换。
- (3) 孤立体系(isolated system) 体系和环境之间既没有物质的交换又没有能量的交换。

真正的孤立体系并不存在,为了研究的方便,常将体系和与体系密切相关的环境作为一个整体,当作一个孤立体系,即:

$$\text{体系} + \text{环境} = \text{孤立体系}$$

如把牛乳装在保温瓶中,牛乳和保温瓶加在一起可当作孤立体系。

(二) 体系的性质

用以确定体系状态的各种宏观物理量称为体系的性质,或称状态性质,如体积、压力、温度、黏度、表面张力等。可以把它们分为两类:

- (1) 广度性质(extensive properties) 性质的数值与体系的数量正相关,并具有加和性,如质量、体积、内能、电荷、热容等。

(2) 强度性质(intensive properties) 性质与体系的数量无关,不具加和性,如温度、压力、折射率、密度、介电常数、热导率、pH等。

(三) 状态与状态函数

体系的状态是所有宏观性质的综合表现。通常将变化前的状态称为始态,变化后的状态称为终态。而状态函数是指描述体系状态的宏观性质,如温度、压力、质量、黏度等。它的特点是其改变量只取决于体系的始态和终态,而与变化的具体途径无关。如将一杯25℃的牛乳加热到75℃,则其温度的变化值为50℃,而与该牛乳是采取先升温后降温还是先降温后升温的措施无关。状态函数的这一性质十分重要,在以后的讨论中将得以充分利用。

(四) 热力学平衡

在外界环境的影响下,体系的各种宏观性质不随时间而改变,则称该体系处于热力学的平衡状态(thermodynamic equilibrium state)。一个体系要处于热力学平衡状态,一般需满足下列四个平衡:

- (1) 热平衡(thermal equilibrium) 体系的各部分温度相等。
- (2) 力学平衡(mechanical equilibrium) 体系内各部分的压力相等。
- (3) 相平衡(phase equilibrium) 在体系的各相间不存在物质的净转移。
- (4) 化学平衡(chemical equilibrium) 体系的组成不随时间变化。

(五) 热和功

热和功是体系与环境交换能量的两种形式。热是指因体系与环境间存在温度差而引起的能量流动,以符号 Q 表示。体系吸热, $Q > 0$;体系放热, $Q < 0$ 。除热以外,其他形式的能量传递均称为功,以符号 W 表示。若体系对环境做功,则 $W < 0$;若环境对体系做功,则 $W > 0$ 。功的形式有很多种,如当体系对抗外压膨胀时,做了体积功;当对抗液体的表面张力改变表面积的大小时,则做了表面功等。

(六) 热力学能和焓

热力学能 U (thermodynamic energy),旧称内能(internal energy),是指体系内所有粒子全部能量的总和。包括体系内分子运动的平动能、转动能、振动能、电子及核的能量,以及分子与分子相互作用的位能等。热力学能为状态函数,由于系统内部粒子运动以及粒子间相互作用的复杂性,所以其绝对值难以确定。

焓(enthalpy)用符号 H 表示,其定义式为:

$$H = U + pV \quad (1-1)$$

式中, p 是体系的压强, V 是体系的体积。

二、热力学第一定律

能量守恒定律是人类长期经验的总结。该定律指出:自然界的一切物质都有能量,能量有各种不同的形式,能够从一种形式转化为另一种形式,在转化中,能量的总量不变。能量守恒定律在热力学体系中的应用称为热力学第一定律。在热力学中,热力学第一定律的通常表述为“一个体系处于确定状态时,体系的热力学能具有单一确定数值;当体系发生变化时,热力学能的变化值取决于体系的始态与终态,而与变化的具体途径无关。”

根据热力学第一定律可知,不可能制造出一种不需外界供给能量就能做功的机器,即第一类永动机,它违反了能量守恒定律。因此,热力学第一定律也可表述为“第一类永动机不可能制成”。

设一封闭体系由状态(1)→状态(2),根据能量守恒定律,环境以热和功两种形式传给体系的能量只能转变为体系的热力学能,即:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W \quad (1-2)$$

若体系发生了微小的变化,上式则写成:

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1-3)$$

式(1-3)即为热力学第一定律的数学表达式。其中 U 是热力学状态函数,可以用微分形式表示微小变化,而 Q 、 W 不是热力学状态函数,其微小变化要用 δ 表示。

三、热力学第二定律

热力学第一定律解决了变化过程的能量问题,但它不能指明反应的方向和限度。而热力学第二定律却可以解决这个问题。

热力学第二定律是在总结自发过程的特点——不可逆性的基础上提出的。热力学第二定律有多种表述方式,但其实质是一样的,都指明了过程的方向和限度。这里分别列举克劳修斯(Clausius)和开尔文(Kelvin)的经典表述。

克劳修斯的表述:“不可能把热从低温物体传到高温物体而不引起其他变化。”

开尔文的表述:“不可能从单一热源取热使之完全变为功,而不发生其他的变化。”

克劳修斯的表述指明了热传导的不可逆性,开尔文的说法指明了摩擦生热过程的不可逆性。

虽然热力学第二定律的经典表述指明了过程的方向和限度,但直接根据上述表述判断一个过程的自发性是很困难的。为此,人们在卡诺定理的基础上,考察了可逆过程热温商的特点,引入了一个热力学状态函数——熵。

熵(entropy)用符号 S 表示,是一个广度性质,它的定义式为:

$$\Delta S = \sum_i \left(\frac{\delta Q_i}{T_i} \right)_R \quad (1-4)$$

或

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_R \quad (1-5)$$

式中,下标 R 代表可逆过程, T 为温度, Q/T 为热温商。

熵的统计意义是混乱度的量度:混乱度越大,则熵也越大。两者之间的关系满足下式:

$$S = k_B \ln \Omega \quad (1-6)$$

上式称为 Boltzman 公式。式中, k_B 是波耳兹曼常数; Ω 是热力学概率。Boltzman 公式表明热力学概率越大,也就是混乱的程度越大,熵的数值就越大。例如,用水冲牛乳时,水和牛乳相互分散,混乱度增大,故熵也增大。

在考察可逆过程或不可逆过程的熵变与热温商之和的关系的基础上,人们推导出热力学第二定律的数学表达式:

$$\Delta S \geq \sum \frac{\delta Q}{T} \quad (1-7)$$

或

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (1-8)$$

式(1-7)和式(1-8)都被称为克劳修斯不等式。它表明:可逆过程的热温商之和等于体系的熵变;不可逆过程的热温商之和小于体系的熵变。

为此,对于孤立体系中所发生的变化, $\delta Q = 0$,则:

$$(dS)_{\text{孤}} \geq 0 \text{ 或 } (\Delta S)_{\text{孤}} \geq 0 \quad (1-9)$$

式中,等号表示可逆过程,不等号表示不可逆过程。也就是说,在孤立体系中不可能发生熵值减小的过程。另外,因孤立体系不受环境干扰,若其中发生熵值增大的不可逆过程,则必定是自发的过程。因此孤立体系的熵判据为:

$$(\Delta S)_{\text{孤}} \geq 0 \quad (1-10)$$

上式表明,若孤立体系发生过程的熵变大于零,则该过程为自发过程;若熵变等于零,则该过程为可逆过程,而不可能发生熵值减小的过程。因此,“孤立体系的熵值永不减小”,这就是熵值增大的原理。它可应用于判断过程的自发性。

体系和环境相互联系,为了判断实际过程的方向,可将体系和与体系密切相关的环境加在一起当作孤立体系,则:

$$(\Delta S)_{\text{孤}} = (\Delta S)_{\text{体}} + (\Delta S)_{\text{环}} \geq 0 \quad (1-11)$$

四、亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能

当应用熵增加原理来判断过程能否自发进行以及进行到什么程度时,既要计算体系的熵变又要计算环境的熵变,这很不方便。另外,实际中的反应总是在等温等压或等温等容的条件下进行的。因此,有必要引入新的热力学函数,以达到只考虑体系自身变化就能判断过程方向的目的。

(一) 亥姆霍兹自由能

亥姆霍兹(Helmholtz)自由能为一广度性质,用 F 表示,其定义式为:

$$F = U - TS \quad (1-12)$$

在等温、等容,且非体积功等于零的情况下,可采用亥姆霍兹自由能来判断一个过程的自发性。亥姆霍兹自由能判据为:

$$\Delta F_{T,V,W'=0} \leq 0 \quad (1-13)$$

式中, W' 为非体积功,等号适用于可逆过程,不等号适用于不可逆过程。式(1-13)表明,在等温、等容,且不做非体积功的条件下,体系自发地向亥姆霍兹自由能减小的方向进行,直到降至该情况所允许的最小值为止,此时体系达到平衡。不可能自动发生亥姆霍兹自由能增加的过程。

(二) 吉布斯自由能

自然界的反应通常在定温、定压下进行,为了判断过程的方向和限度,引入了吉布斯自由能这个状态函数。

吉布斯(Gibbs)自由能为一广度性质,用 G 表示,其定义式为:

$$G = H - TS \quad (1-14)$$

在等温、等压,且非体积功等于零的情况下,可用吉布斯自由能判断一个过程的方向和限度。吉布斯自由能判据为:

$$\Delta G_{T,p,W=0} \leq 0 \quad (1-15)$$

式中,等号适用于可逆过程,不等号适用于不可逆过程。式(1-15)表明,在等温、等压且不做非体积功的条件下,体系自发地向吉布斯自由能减小的方向进行,直到降至该情况所允许的最小值为止,此时体系达到平衡。不可能自动发生吉布斯自由能增加的过程。

例如,若向水中加入一些糖,糖就会自动溶解,直到糖分子在整个液体中均匀分布为止。此时,体系的自由能最低。若将花生油滴入水中,则它们会浮在水面上以降低表面能、内能和熵,从而使吉布斯自由能降至最低。上述两个过程都能自动发生,而且在内部条件(T, p, V)不可变时,为不可逆过程。

若 $T = \text{Const}$ (常数),则可得到一个在物理化学中常用的关系式:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1-16)$$

在常温、常压下,当体系达到平衡时,则有 $\Delta G = 0$,且

$$\Delta H = T_e \Delta S \quad (1-17)$$

式中, T_e 为平衡状态时的温度。根据式(1-17),可以计算焓变或熵变。例如,在273.15K下纯水和冰均处于平衡态, ΔH 为融化热,测得其数值为6020J/mol。因此,冰融化为水的过程的熵变为 $\Delta S = \Delta H/T_e = 22\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

第二节 气 体

一、理想气体与真实气体

(一) 理想气体状态方程和道尔顿分压定律

在研究气体时,人们常常使用理想气体模型,其假设如下:

- ① 气体分子只是一个质点,不占体积;
- ② 气体分子不断地做无规则的运动,均匀分布在容器中;
- ③ 分子之间没有相互作用力,气体分子之间及气体分子与器壁的碰撞没有能量的损失,即“弹性碰撞”。

理想气体在实际中是不存在的,但在高温、低压下,实际气体很接近于理想气体,因为在这种状态下,气体分子间的距离较大,气体分子体积与气体体积相比可以忽略,分子间作用力很小,也可忽略。理想气体的 p, V, T 之间存在着如下关系:

$$pV = nRT \quad (1-18)$$

上述关系式称为理想气体的状态方程。式中, n 是物质的量,单位是 mol; p 是压力,单位是 Pa; V 是气体的体积,单位是 m^3 ; T 是热力学温度,单位是 K。

1807年,道尔顿(Dalton)指出:低压混合气体的总压力等于各组分单独在混合气体所处温度、体积条件下产生的压力之总和。后人称此为道尔顿分压定律,此定律可写成如下形式:

$$p_{\text{总}} = p_1 + p_2 + p_3 + p_4 + \dots \quad (1-19)$$

若任一组分的分压除以总压,则有:

$$\frac{p_i}{p_{\text{总}}} = x_i \quad (1-20)$$

式中, x_i 是摩尔分数, 这是道尔顿分压定律的另一种形式。

(二) 真实气体与范德华 (Van der Waals) 方程

真实气体其行为与理想气体状态方程存在着偏差, 温度越低, 压力越大, 其偏差越大。因为在低温、高压条件下, 气体密度增大, 分子间距离缩小, 则分子间作用力和分子自身的体积不能忽略不计。这种偏差可通过压缩因子 (Z) 来确定:

$$Z = \frac{pV}{nRT} = \frac{pV_m}{RT} \quad (1-21)$$

对于理想气体, $pV = nRT$, $Z = 1$ 。对于实际气体, 若 $pV > nRT$, 则 $Z > 1$ 。这表明在同温、同压下, 实际气体的体积大于理想气体方程计算的结果, 也可以说实际气体的可压缩性比理想气体小。而当 $Z < 1$ 时, 情况则相反。当温度不变时, 这种偏差会随压力的变化而变化, 如图 1-1 所示。在定温下, 实际气体 CO、CH₄、H₂、He 的 pV_m 均随压力的增大而变化 (虚线为理想气体的 RT)。以 CO 为例, 当压力较小时, pV_m 随压力的增大而减小, $pV_m < RT$, $Z < 1$; 压力再增大时, 到达最低点后, pV_m 值逐渐增大, 超过虚线后, 则出现 $pV_m > RT$, 则 $Z > 1$ 。图中 H₂ 无最低点, 且其变化线总在 RT 之上, 即 Z 总是大于 1 的。但当降低到一定温度时, H₂ 也会出现像 CO、CH₄、He 一样的变化曲线, 如图 1-2 所示。

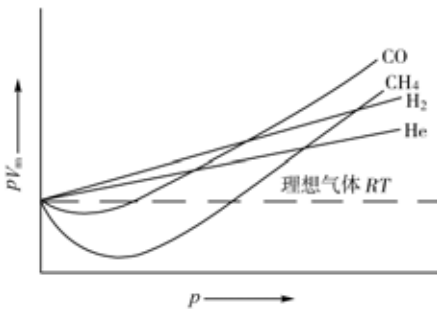


图 1-1 实际气体的 $pV_m - p$ 变化图

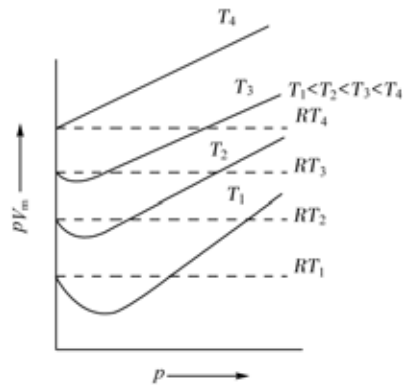


图 1-2 H₂ 在不同温度下的 $pV_m - p$ 变化图

1873 年, 荷兰科学家范德华考虑了实际气体分子自身的体积和分子间作用力, 对理想气体状态方程进行了修正。

在低温、高压条件下, 气体分子自身体积不能忽视, 实际上意味着气体分子可以活动的空间要比理想气体方程计算出来的小。若 1mol 某气体分子自身体积为 b , 则在表示状态方程时, 这部分体积要减掉, 那么首先可将理想气体状态方程修正为:

$$p(V - nb) = nRT \quad (1-22)$$

式中, nb 为体积项修正值。同时在低温、高压条件下, 实际气体分子间引力不容忽视, 碰撞器壁的分子受到内层分子吸引力的作用, 从而减小了对器壁的压力。这种内层分子的吸引力称为内压力 p_i , p_i 使得气体碰撞器壁时表现出的压力比分子间无引力的理想气体产生的压力要小, 因而气体施于器壁的实际压力等于:

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - p_i \quad (1-23)$$

式中, p_i 就是压力项修正值。因为内层分子对碰撞器壁分子的引力大小和内部分子的密度成正比,也和碰壁的外层分子的密度成正比,这两部分分子在同一容器中,所以密度相等。则有:

$$p_i = a \left(\frac{n}{V} \right) \left(\frac{n}{V} \right) = a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \quad (1-24)$$

式中, a 是比例系数。这样,理想气体状态方程式修正为:

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad (1-25)$$

对 1mol 实际气体,则有:

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT \quad (1-26)$$

在式(1-25)和式(1-26)中,考虑了分子自身体积,又考虑了分子间引力,表明了实际气体状态关系,称为范德华方程式。式中, a 是与分子间引力有关的常数, b 是与分子自身体积有关的常数,统称范德华常数,它们可由实验确定,表 1-1 给出了一些气体的范德华常数。需要说明的是,并不是所有的实际气体都符合范德华方程式,范德华方程式只代表了一类实际气体的状态关系。对于其他实际气体,可以用另外一些校正方程式来表示,更详细的内容可参考一些物理化学教材。

表 1-1 一些气体的范德华常数

气体	$a/(\text{m}^6 \cdot \text{Pa}/\text{mol}^2)$	$b/(\text{m}^3/\text{mol})$	气体	$a/(\text{m}^6 \cdot \text{Pa}/\text{mol}^2)$	$b/(\text{m}^3/\text{mol})$
He	3.44×10^{-3}	2.37×10^{-5}	NH ₃	4.22×10^{-1}	3.71×10^{-5}
H ₂	2.47×10^{-2}	2.66×10^{-5}	C ₂ H ₂	4.45×10^{-1}	5.14×10^{-5}
NO	1.35×10^{-1}	2.79×10^{-5}	C ₂ H ₄	4.53×10^{-1}	5.71×10^{-5}
O ₂	1.38×10^{-1}	3.18×10^{-5}	NO ₂	5.35×10^{-1}	4.42×10^{-5}
N ₂	1.41×10^{-1}	3.91×10^{-5}	H ₂ O	5.53×10^{-1}	3.05×10^{-5}
CO	1.51×10^{-1}	3.09×10^{-5}	C ₂ H ₆	5.56×10^{-1}	6.38×10^{-5}
CH ₄	2.28×10^{-1}	4.28×10^{-5}	Cl ₂	6.57×10^{-1}	5.62×10^{-5}
CO ₂	3.64×10^{-1}	4.27×10^{-3}	SO ₂	6.80×10^{-1}	5.64×10^{-5}
HCl	3.72×10^{-1}	4.08×10^{-5}	C ₆ H ₆	1.82	1.154×10^{-4}

(三) 气体压缩(压缩机工作原理)

在食品生产中,经常出现对空气或其他气体进行压缩的要求。压缩机是应用较广的一种气体压缩和输送机械之一。本节以往复式压缩机为例,对压缩机的工作原理进行简单介绍。

往复式压缩机主要部件组成如图 1-3 所示,它通过循环地进行吸气—压缩—排气—膨胀过程,达到使气体压缩的目的。如果是理想压缩循环过程,则必须对体系做如下假定 ①被压缩的气体是理想气体,且压缩机无泄漏; ②气体流经吸气和排气阀时,无阻力损失; ③吸入汽缸的气体经压缩后全部排出汽缸,无余隙。

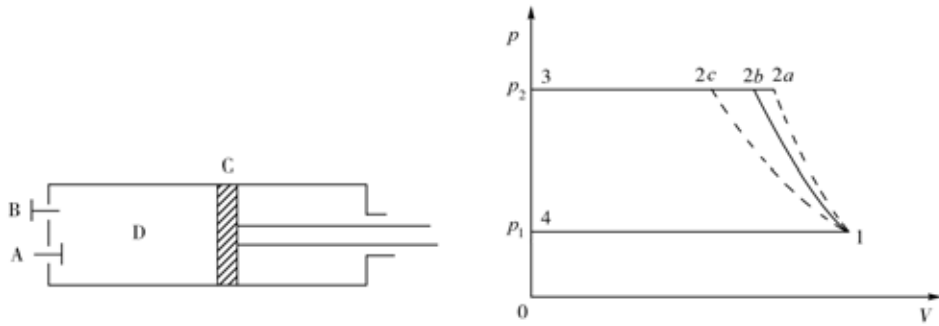


图 1-3 理想压缩工作循环示意图(图中标示见文中)

A—排气阀 B—进气阀 C—活塞 D—汽缸

理想压缩工作循环由四个过程组成:

(1) 吸气过程 即图 1-3 中 4→1 的过程。进气阀 A 打开,活塞向右移动,气体在恒压 p_1 下进入汽缸,至充满汽缸为止,气体体积为 V_1 。此过程气体对活塞所做功 W_1 为:

$$W_1 = -p_1(V_1 - 0) = -p_1V_1 \quad (1-27)$$

(2) 压缩过程 图 1-3 中 1→2(2a,2b,2c) 表示压缩过程。当结束吸气过程后,活塞向左移动,吸气阀 A 关闭。压力由 p_1 升高至 p_2 ,到达状态 2,汽缸内气体被压缩。此时缸内气体体积为 V_2 。该过程所做的功 W_2 为:

$$W_2 = -\int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (1-28)$$

做功的多少与过程有关,如果压缩过程不同,达到相同的 p_2 、 V_2 状态时,气体所做的功 W_2 也不同。具体可分为如下三种情况。

① 等温压缩过程: 由图 1-3 中 1→2b 线表示。整个过程其热力学能不变,压缩过程中所做的功完全转化成热,散失到环境中。该过程的状态方程如下:

$$pV = nRT \quad \text{或} \quad p_1V_1 = p_2V_2 \quad (1-29)$$

该过程如果又是可逆的,则所做功可表示为:

$$W_2 = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = p_1V_1 \ln \frac{V_1}{V_2} \quad (1-30)$$

② 绝热压缩过程: 由图 1-3 中 1→2c 线表示。整个过程体系是绝热的,即体系与环境之间没有热交换,所做的功全部转化为气体的热力学能。在可逆条件下该过程的状态方程可表示为:

$$pV^\gamma = K \quad \text{或} \quad p_1V_1^\gamma = p_2V_2^\gamma \quad (1-31)$$

式中, K 是常数, γ 是气体的绝热指数, $\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}}$, 是气体等压摩尔热容和等容摩尔热容之比。则该过程的压缩功为:

$$W_2 = \frac{1}{\gamma - 1} (p_2V_2 - p_1V_1) \quad (1-32)$$

③ 多方压缩过程: 实际压缩既不可能是真正的等温,也不可能是绝热过程,而是介

于两者之间的多方过程。即气体压缩产生的热既不可能立即全部传给环境,也不可能丝毫不向环境传递。如图 1-3 中 1→2a 线表示。多方过程的状态方程可表示为:

$$pV^m = K \quad \text{或} \quad p_1 V_1^m = p_2 V_2^m \quad (1-33)$$

式中, m 为气体的多方指数, $1 < m < \gamma$, 则多方过程的压缩功为:

$$W_2 = \frac{1}{m-1}(p_2 V_2 - p_1 V_1) \quad (1-34)$$

(3) 排气过程 图 1-3 中 2→3 表示压缩机的排气过程, 排气阀打开, 气体在恒定压强 p_2 下被排出汽缸。排气过程交换功 W_3 为:

$$W_3 = -p_2(0 - V_2) = p_2 V_2 \quad (1-35)$$

(4) 瞬时降压 图 1-3 中 3→4 表示排气结束后活塞又开始吸气的瞬间, 汽缸内压强发生突变, 从 p_2 瞬间降至 p_1 。此时做的功 W_4 为零。

整个四步构成一个压缩循环, 则整个循环过程所做的功为:

$$\begin{aligned} W_{\text{总}} &= W_1 + W_2 + W_3 + W_4 \\ &= -p_1 V_1 + \frac{1}{m-1}(p_2 V_2 - p_1 V_1) + p_2 V_2 + 0 \\ &= \frac{m}{m-1}(p_2 V_2 - p_1 V_1) \\ &= \frac{m}{m-1} p_1 V_1 \left(\frac{p_2 V_2}{p_1 V_1} - 1 \right) \end{aligned} \quad (1-36)$$

将式(1-33)代入, 可得:

$$W_{\text{总}} = \frac{m}{m-1} p_1 V_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{m-1}{m}} - 1 \right] \quad (1-37)$$

上述为压缩机的理想循环过程, 而压缩机的实际工作循环是与之不同的。一般而言, 汽缸盖内会留有余隙, 则其压缩循环如图 1-4 所示。它与理想循环的区别在于: 排气终了时, 汽缸内还残留余隙体积为 V_3 的高压气体, 进行降压时, 这部分残留气体随活塞移动而先经膨胀, 压力降低, 到达点 4 时压力降至 p_1 , 在 3→4 膨胀过程中汽缸不吸气。到达点 4 后, 汽缸才开始吸气。吸气过程为图 1-4 中 4→1。因此, 有余隙的压缩循环是由吸气、压缩、排气和余隙气体膨胀四个过程构成。

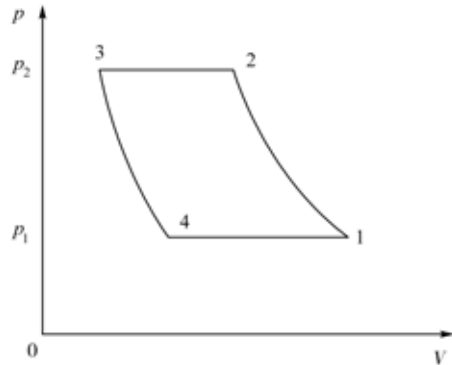


图 1-4 有余隙压缩循环

二、超临界流体与对比态理论

(一) 临界温度与超临界状态

物质的气态和液态可以在一定的条件下相互转化, 图 1-5 是一实际气体的压力-体积图。从图中可以看出, 当温度低于 T_c 时, 随压力的增大, 体积压缩, 物质可以从气态转